



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE NÍQUEL E
ZINCO EM MEIO AQUOSO POR DIÓXIDO DE MANGANÊS
IMOBILIZADO EM SILICA**

AMANDA TAVARES

Florianópolis
Dezembro/2017

Amanda Tavares

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE NÍQUEL E ZINCO EM
MEIO AQUOSO POR DIÓXIDO DE MANGANÊS IMOBILIZADO EM
SILICA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

A handwritten signature in blue ink, reading "Luciano Vitali", is positioned above a horizontal line.

Dr Luciano Vitali
(Orientador)

Florianópolis
Dezembro/2017

Dedicatória

O coração do homem planeja o seu caminho, mas o SENHOR lhe dirige os passos. (Provérbios, 16:9)

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por me conceder mais esta realização em minha vida e por me guiar sempre para as melhores decisões.

Ao meu amor, Carlos Alberto Germano, por me fortalecer em todos os momentos angustiantes e me acompanhar em tantos outros momentos felizes.

À minha família pelo suporte oferecido durante esta jornada, especialmente à minha mãe Josanne, ao meu pai Tito, e meus irmãos Diogo e Henrique por estarem sempre presentes me apoiando e me incentivando em todas as horas.

Ao Professor Luciano Vitali pela paciência, pela grande colaboração, orientação e principalmente pela amizade e dedicação a esse trabalho.

Ao Professor Valfredo Tadeu Fávere pelas contribuições para viabilizar a execução do presente projeto, e por me inserir na pesquisa, além das orientações.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelo espaço físico, ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME-UFSC) pelas análises de MEV e EDS, ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC-CNPq) pelas bolsas concedidas durante o curso, a Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) em especial o professor Dr. Norberto S. Gonçalves pela colaboração no presente trabalho.

Aos professores do departamento de Química da UFSC pelo ensinamento e pelos anos de convivência, ajudando na minha formação.

Aos professores examinadores pela atenção, paciência e correção.

Aos meus amigos, companheiros de aula e de laboratório, conquistados nesses anos de faculdade, pela lealdade e todos que fizeram parte da minha vida e colaboraram com sua ajuda e amizade.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 12 |
| 2.1. Níquel e Zinco como contaminantes aquáticos..... | 12 |
| 2.1.1. <i>Níquel</i> | 12 |
| 2.1.2. <i>Zinco</i> | 13 |
| 2.1.3. <i>Remediação de efluentes contaminados</i> | 13 |
| 2.2. Dióxido de Manganês empregado para adsorção de metais..... | 14 |
| 2.3. Método de adsorção..... | 15 |
| 2.4. Estudos de adsorção..... | 16 |
| 2.4.1. <i>Cinética de adsorção</i> | 16 |
| 2.4.2. <i>Isoterma de adsorção</i> | 17 |
| 3. OBJETIVOS..... | 19 |
| 3.1. Objetivo Geral..... | 19 |
| 3.2. Objetivo específico..... | 19 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 20 |
| 4.1. Materiais..... | 20 |
| 4.1.1. <i>Reagentes e Soluções</i> | 20 |
| 4.1.2. <i>Equipamentos</i> | 20 |
| 4.2. Métodos..... | 21 |
| 4.2.1. <i>Imobilização do dióxido de manganês na sílica gel</i> | 21 |
| 4.2.2. <i>Estudo do efeito do pH na adsorção de Níquel (II) e Zinco (II)</i> | 22 |
| 4.2.3. <i>Cinética de adsorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)</i> | 22 |
| 4.2.4. <i>Isoterma de adsorção individual dos íons Níquel (II) e Zinco (II)</i> | 23 |
| 4.2.5. <i>Isoterma de adsorção binário dos íons Níquel (II) e Zinco (II)</i> | 23 |
| 4.2.6. <i>Estudos de dessorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)</i> | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 25 |
| 5.1. Imobilização do dióxido de manganês na sílica gel..... | 25 |
| 5.2. Estudo do efeito do pH na adsorção de Níquel (II) e Zinco (II)..... | 28 |
| 5.3. Cinética de adsorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)..... | 30 |
| 5.4. Isoterma de adsorção individual dos íons Níquel (II) e Zinco (II)..... | 34 |
| 5.5. Isoterma de adsorção binário dos íons Níquel (II) e Zinco (II)..... | 37 |
| 5.6. Estudos de dessorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)..... | 39 |
| 5.7. Estudo comparativo da capacidade de adsorção de Níquel (II) e Zinco (II) em diferentes adsorventes..... | 42 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 45 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 47 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esboço do gráfico C_t/C_0 (concentração do adsorvato no tempo t sobre a concentração do adsorvato inicial) em função do tempo (min). (Fonte: autor).....16
- Figura 2.** Ilustração dos gráficos do equilíbrio de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Linear. Fonte: McKay, 1996 (modificado)¹³.....18
- Figura 3.** Espectros de RAMAN: a) SG, b) DM-SG.....26
- Figura 4.** Microscopia eletrônica de varredura da estrutura da SG com aproximação de a) 150 vezes e b) 650 vezes e do DM-SG com aproximação de c) 100 vezes, d) 650 vezes e e) 2500 vezes.....27
- Figura 5.** Representação da estrutura ilustrando possíveis sítios de interação entre metal (M^{2+}) e o DM-SG. (Fonte: adaptado de Tamura et al, 1997²⁷).....28
- Figura 6.** Quantidade adsorvida (q , $mg_{Ni(II)}/g_{adsorvente}$) em função do pH: (-●-) SG, (-○-) DM-SG. Massa de adsorvente 30 mg, concentração inicial de Ni (II) 100 mg L^{-1} , agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$29
- Figura 7.** Quantidade adsorvida (q , $mg_{Zn(II)}/g_{adsorvente}$) em função do pH: (-●-) SG, (-○-) DM-SG. Massa de adsorvente 30 mg, concentração inicial de Zn (II) 100 mg L^{-1} , agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$29
- Figura 8.** Cinética de adsorção de Ni (II): (-●-) SG, (-○-) no DM-SG. Concentração inicial de Ni (II) (C_0) 100 mg L^{-1} , concentração de Ni (II) no tempo t (C_t), solução de Ni (II) em pH 9,0 (tampão amônia), agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$31
- Figura 9.** Cinética de adsorção de Zn (II): (-○-) DM-SG, (-●-) SG. Concentração inicial de Zn (II) (C_0) 100 mg L^{-1} , concentração de Zn (II) no tempo t (C_t), solução de Zn (II) em pH 9,0 (tampão amônia), agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$31
- Figura 10.** Linearização do modelo de pseudo segunda-ordem para adsorção: a) Ni (II), b) Zn (II). (-●-) DM-SG, (-○-) SG.....33
- Figura 11.** Isotermas de adsorção de Zn (II): (-○-) DM-SG, (-●-) SG. Quantidade adsorvida (q , $mg_{Zn(II)}/g_{adsorvente}$) em função da concentração de Zn(II) no equilíbrio. Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Zn (II) $10 - 100\text{ mg L}^{-1}$, pH da solução 9,0, tempo de contato 4h para o DM-SG e 25 h para SG, com agitação de 100 rpm e temperatura à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$35
- Figura 12.** Isotermas de adsorção de Ni (II): (-○-) SG, (-●-) DM-SG. Quantidade adsorvida (q , $mg_{Ni(II)}/g_{adsorvente}$) em função da concentração de Ni (II) no equilíbrio. Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Ni (II) $10 - 100\text{ mg L}^{-1}$, pH da solução

9,0, tempo de contato 12,5 h para o DM-SG e 6 h para SG, com agitação de 100 rpm e temperatura à 25 °C.....35

Figura 13. Linearização do isoterma de Langmuir para o DM-SG na adsorção de Zn (II).....37

Figura 14. Isoterma de adsorção binário do DM-SG. (-○-) Ni (II), (-●-) Zn (II). Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função da concentração do metal no equilíbrio. Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Zn (II) e Ni (II) 20 – 160 mg L^{-1} em solução, pH da solução 9,0, tempo de contato 25 h, agitação 100 rpm e temperatura 25°C.....38

Figura 15. Linearização do isoterma de Langmuir para DM-SG. a) Ni (II) e b) Zn (II).....38

Figura 16. Gráficos da percentagem de dessorção: a) Zn (II) com DM-SG; b) Ni (II) com DM-SG; c) Zn (II) com SG; d) Ni (II) com SG. Agentes de dessorção EDTA e HNO_3 nas concentrações 0,1; 0,5 e 1,0 mol L^{-1} após 2h (▨) e 18h (▩) de dessorção.....40

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Modelos cinéticos usados para descrever fenômenos de adsorção ^{21,22} | 17 |
| Tabela 2. Modelos de isotermas usados para descrever fenômenos de adsorção ²² | 18 |
| Tabela 3. Parâmetros instrumentais para análise do Níquel e Zinco por F AAS..... | 21 |
| Tabela 4. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG..... | 32 |
| Tabela 5. Parâmetros obtidos do tratamento de dados cinéticos utilizando o modelo pseudo segunda ordem..... | 33 |
| Tabela 6. Equações lineares e respectivos parâmetros obtidos dos modelos de isoterma de Langmuir e linear para a adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG..... | 36 |
| Tabela 7. Tabela com as equações lineares e respectivos coeficientes de correlação, valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção binária de Zn (II) e Ni (II) pela sílica modificada (DM-SG)..... | 39 |
| Tabela 8. Capacidades de adsorção de Ni (II) e Zn (II) em diferentes materiais adsorventes..... | 43 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DM – Dióxido de manganês

SG – Sílica Gel

DM-SG – Dióxido de manganês imobilizado em Sílica Gel

F AAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry (espectrometria de absorção atômica em chama)

EDTA – Ácido etilenodiaminotetraacético

HNO₃ – Ácido nítrico

pH – Potencial hidrogeniônico

EDS – Análise elementar de microsonda de energia dispersiva de raios-x

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

k₁ – Constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem

q – Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)

q_t – Quantidade adsorvida no tempo t em minutos (mg g⁻¹)

q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹)

k₂ – Constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹)

k – Constante de difusão intrapartícula.

R² – Coeficiente de correlação

C_e – Concentração de equilíbrio

K_D – Constante de distribuição

q_m – Quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)

K_{ads} – Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

C₀ – Concentração inicial do metal em solução (mg L⁻¹)

C_f – Concentração final do metal em solução (mg L⁻¹)

C_t – Concentração do metal em solução no tempo t em minutos (mg L⁻¹)

T – Tempo

RPM – Rotações por minuto

k_f – Constante de formação de um complexo

QTS-SX-Ret – Microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo o agente quelante 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina)

MMZ – Zeólita modificada com óxido de ferro

HCl – Ácido clorídrico

q_d – Quantidade de metal desorvida do DM-SG (mg g^{-1})

q_a – Quantidade de metal adsorvida no DM-SG (mg g^{-1})

RESUMO

A existência de problemas ambientais associados à contaminação de efluentes por metais potencialmente tóxicos, como o Ni (II) e Zn (II), implica na necessidade de remediação destes efluentes contaminados. Sendo a adsorção um método muito empregado para remoção de metais, no presente trabalho foi preparado um adsorvente composto de dióxido de manganês imobilizado sobre sílica gel (DM-SG), e foram avaliadas suas propriedades adsorptivas em relação aos íons Ni (II) e Zn (II) em meio aquoso. O DM-SG foi caracterizado por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. O estudo do efeito do pH na adsorção pelo DM-SG revelou o pH 9 ótimo para uma máxima remoção de ambos os metais. Os estudos cinéticos de adsorção evidenciaram que a adsorção dos metais pelo DM-SG segue o modelo de pseudo segunda-ordem, o qual revelou uma velocidade de adsorção de Zn (II) maior do que a de Ni (II) no DM-SG. Os dados obtidos pelos isoterma de adsorção individuais de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG foram tratados pelo modelo linear e isoterma de Langmuir, respectivamente, sendo que para o Zn (II) determinou-se a capacidade máxima de adsorção de $98,0 \text{ mg g}^{-1}$. Os dados obtidos pelo isoterma de adsorção binário de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG foram tratados pelo modelo de isoterma de Langmuir, pelo qual determinou-se a capacidade máxima de adsorção de Zn (II) de 111 mg g^{-1} e Ni (II) de $13,8 \text{ mg g}^{-1}$, o que indica maior adsorção de Zn (II) do que Ni (II) em um sistema competitivo. Os resultados dos estudos de adsorção obtidos sugerem que há um bom potencial de adsorção de ambos os metais no DM-SG, indicando a possibilidade do seu uso em sistemas de tratamentos de efluentes. O estudo de dessorção revelou uma boa eficiência para dessorção dos metais com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo alcançados valores de até 76% para Zn (II) e 68% para Ni (II). Os bons resultados de dessorção indicam que o DM-SG poderia ser reutilizado nos sistemas de tratamento, além de ser aplicável em sistemas de pré-concentração para amostras que contenham estes metais em nível traço.

Palavras chave: Sílica gel; Dióxido de Manganês; Adsorção; Níquel (II); Zinco (II).

1. Introdução

Com o crescimento da industrialização muitas questões referentes aos processos industriais e seus rejeitos precisam ser regulamentadas por órgãos fiscalizadores. E neste sentido, inúmeros contaminantes ambientais oriundos destes processos industriais precisam ser removidos de efluentes e monitorados em amostras ambientais. Um exemplo são os metais níquel e zinco, os quais fazem parte de diferentes processos/produtos, dentre eles a galvanoplastia, podendo ser potenciais contaminantes do meio ambiente. Para remediação de efluentes contendo metais, um dos métodos mais empregados por sua simplicidade e eficácia é a adsorção. Diferentes adsorventes vêm sendo estudados recentemente e óxidos de metais tem apresentado um bom potencial de aplicação para remoção de metais.

Dessa forma, a proposta de pesquisa apresentada visa avaliar as características de adsorção dos metais níquel e zinco por um adsorvente composto de dióxido de manganês imobilizado em sílica gel. A principal motivação do projeto é investigar o potencial adsorptivo deste material frente aos metais citados com a finalidade de propor sistemas alternativos com base no processo de adsorção para a remoção destes metais de efluentes, em vista que estes metais são potenciais contaminantes aquáticos e podem trazer diferentes malefícios à saúde da população. Outra razão para a proposta é a possibilidade de emprego do material adsorvente em sistemas de pré-concentração destes metais visando aplicação na análise de amostras ambientais onde a concentração destes metais é normalmente baixa sendo incompatível com algumas técnicas instrumentais de análise. Dessa forma, o projeto contém uma série de estudos de adsorção de níquel e zinco empregando soluções aquosas sintéticas dos metais, incluindo efeito do pH na adsorção, cinética de adsorção, isoterma de adsorção individual (níquel ou zinco), isoterma de adsorção binário (níquel e zinco) e estudos de dessorção, a fim de avaliar o potencial de adsorção de níquel e zinco no DM-SG.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Níquel e zinco como contaminantes aquáticos

A contaminação de águas por metais, potencialmente tóxicos, consiste em um grave problema ambiental, pois a presença de metais pesados nos ecossistemas podem ter efeitos deletérios. O fato dos metais não se degradarem, causando assim o efeito de bioacumulação nos tecidos vivos, dá origem a sintomas de toxicidade nos organismos.^{1,2}

As atividades industriais, em muitos casos tem gerado efluentes com elevado teor de metais, os quais não podem ser descartados em corpos hídricos sem tratamento. Tais efluentes, de qualquer fonte poluidora, devem estar de acordo com os padrões de lançamento estipulados pela legislação nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)³, para então serem lançados diretamente no corpo receptor. Na legislação citada, os metais do presente estudo apresentam as concentrações limites de 2,0 mg L⁻¹ de Níquel total e 5,0 mg L⁻¹ de Zinco total.³

2.1.1. Níquel

O níquel é um elemento químico de símbolo Ni, possui número atômico 28, e à temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido. É um metal usado principalmente na produção de aços inoxidáveis e ligas não ferrosas, além de estar presente na produção de baterias de níquel-cádmio, moedas, produtos de solda, e ser empregado em galvanoplastia, como catalisador.⁴

Dessa forma, o níquel pode estar presente em resíduos aquosos dos processos industriais citados anteriormente no estado de oxidação 2+, o qual é o mais comum. Sendo assim, o Ni (II) é um contaminante em potencial para as águas de rios e lagos, quando descartado fora dos padrões de lançamento.

Em concentrações a nível traço, o Ni (II) é um nutriente essencial que faz parte do metabolismo de inúmeros organismos vivos, porém quando um alto teor é ingerido pelo consumo de águas, ou até mesmo alimentos contaminados, o Ni (II) pode trazer uma série de efeitos patológicos para os seres humanos, incluindo alergias de pele, náusea, vômito, diarreia, dor de cabeça, fibrose do pulmão, cancro

do trato respiratório e até envenenamento^{4,5}.

2.1.2. Zinco

O zinco é um elemento químico de símbolo Zn, possui número atômico 30, e à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, sendo usado largamente na produção de ligas de latão resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de aço e ferro. O zinco pode estar presente na produção de tintas, baterias, fertilizantes, pesticidas e em efluentes originados de atividades de mineração e extração de carvão^{6,7}.

Com isso, o zinco pode ser considerado um potencial contaminante de efluentes originados nas atividades relatadas, quando no estado de oxidação +2, podendo contaminar corpos hídricos em caso de descarte inadequado. Embora o Zn (II) seja um metal essencial em nível traço para o funcionamento do organismo humano, ele pode ser tóxico em concentrações elevadas. A presença do alto teor deste metal em humanos está associada a problemas de saúde, tais como dores de estômago, vômitos, irritações da pele, anemia e náusea⁸.

2.1.3. Remediação de efluentes contaminados

Diante do risco de diversos problemas de saúde em humanos atribuídos aos metais Ni (II) e Zn (II) torna-se importante a remediação de efluentes contaminados removendo resíduos destes metais.

Os métodos empregados mais comuns para a remoção de metais em efluentes incluem a precipitação química, filtração, osmose reversa, eletrodeposição e troca iônica^{9,10}. Dentre os métodos citados, a precipitação química é a mais utilizada, porém possui as desvantagens de ser um processo laborioso com elevados custos, gerar sub-produtos indesejáveis, e possuir baixa eficiência de remoção de metais em soluções diluídas^{11,12}.

Um método de remoção de metais muito explorado nos últimos anos é a adsorção. Este método apresenta a capacidade de remover metais de soluções aquosas, mesmo que estes estejam em baixas concentrações. O emprego da adsorção pode ser realizado utilizando adsorventes constituídos de agentes

quelantes, com capacidade de interação com os metais, imobilizados em resinas convencionais como suporte.¹³

Como vantagens do método de remoção por adsorção pode-se destacar a baixa geração de resíduos tóxicos, maior economia em relação as demais técnicas, e maior eficiência de remoção de metais mesmo em baixas concentrações^{14,15}. Ao se comparar com a precipitação química para a remoção de metais, por exemplo, o método de adsorção possibilita a capacidade de remover metais em uma faixa de pH muito mais ampla do que em relação a precipitação química, até mesmo para baixas concentrações de metais.¹⁶

2.2. Dióxido de Manganês empregado para adsorção de metais

Os óxidos metálicos são amplamente aplicados nos métodos de adsorção devido a sua elevada área superficial e sua afinidade com vários metais, o que destaca seu potencial como adsorvente para diferentes metais.¹⁷

Estes óxidos metálicos normalmente se encontram disponíveis na forma de pós finos, ou em suspensões aquosas, como também em flocos de gel. Neste último caso são inadequados para a remoção direta de metais em soluções com alta taxa de fluxo (normalmente 10 ml min^{-1}) devido a sua resistência à passagem de fluído, o que retarda o movimento da água e acaba requerendo períodos de tempo mais longos para que a sorção ocorra. Com o intuito de melhorar essa característica, recentes técnicas usando como adsorvente a sílica revestida com óxido metálico têm sido empregadas para aumentar a eficiência de remoção dos metais de soluções aquosas. Inúmeros adsorventes vêm sendo desenvolvidos recentemente, incluindo adsorventes contendo óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio.¹⁷

Os materiais a base de óxidos de manganês são muito interessantes do ponto de vista de adsorção, uma vez que estes óxidos são componentes naturais de solos, aquíferos e sedimentos, os quais apresentam características de adsorverem muito bem inúmeros íons metálicos.¹⁸

2.3. Método de Adsorção

O método de adsorção em meio aquoso está baseado na distribuição do

adsorvato (íon metálico) entre duas fases (por exemplo, solução aquosa e material adsorvente sólido). Existem dois mecanismos de adsorção: a química e a física. Quando uma substância fica aderida na superfície do adsorvente pela formação de ligação iônica ou covalente, este processo é denominado de adsorção química, no qual ocorre a formação de monocamadas e o processo reverso requer alta energia. De outra forma, se a substância permanece na superfície do adsorvente por atrações de Van der Waals, tem-se uma adsorção física, na qual há a formação de multicamadas e este processo é reversível com baixo valor de energia.¹³

Uma forma de avaliar se um processo adsorativo ocorre por interação química ou física pode ser através do emprego da relação entre a temperatura e o fator de capacidade, k' , por meio do modelo conhecido como equação de Van't Hoff.¹⁹

$$\ln k' = -\frac{\Delta H_{ad}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ad}^0}{R} + \varphi$$

(Equação 1)

Onde: k' é o fator de capacidade, ΔH_{ad}^0 e ΔS_{ad}^0 , respectivamente, são as mudanças de entalpia e entropia padrão de adsorção, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e φ é uma constante do sistema que depende da razão entre as fases e é constante com a temperatura.

Os valores de k' são calculados da seguinte relação:

$$k' = \frac{q_m \cdot \varphi}{k_d}$$

(Equação 2)

onde q_m e k_d são parâmetros do modelo de Langmuir (vide Tabela 2).

A linearização da Equação 1, $\ln k'$ versus $1/T$, fornece uma relação linear da qual o coeficiente angular permite determinar o valor de ΔH_{ad}^0 . Apesar de simples, entretanto, este método tem uso restrito segundo Sousa et al¹⁹, tendo em vista que o valor encontrado de ΔH_{ad}^0 é uma média dos valores reais nas temperaturas de estudo. Mas, de forma geral, se o ΔH_{ad}^0 for negativo indica que o processo de adsorção é exotérmico, e se o valor deste parâmetro estiver entre 2,10 a 20,9 kJ mol⁻¹ e 80,0 a 200 kJ mol⁻¹ indica respectivamente que o processo adsorativo ocorre através de adsorção física e adsorção química, sendo que os valores maiores são comparáveis aos encontrados para reações químicas.²⁰

2.4. Estudos de adsorção

Dentro dos estudos de adsorção cabe avaliar as propriedades adsorptivas frente a cinética e a isoterma de adsorção. O estudo da cinética descreve a taxa de adsorção dos metais pelo adsorvente, no entanto o isoterma de adsorção permite avaliar um estado de equilíbrio no processo adsorptivo, e com isso possibilita obter informações quanto a distribuição entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa.¹³

2.4.1. Cinética de adsorção

Em fenômenos de adsorção, a cinética fornece informações sobre o mecanismo de adsorção do adsorvato no adsorvente, como também descreve a sua taxa de adsorção no mesmo.²¹ Com os dados experimentais obtidos ao monitorar um ensaio de adsorção, pode ser construído o gráfico de razão entre concentração do adsorvato no tempo t sobre a concentração do adsorvato inicial (C_t/C_0) em função do tempo (min) (Figura 1).²²

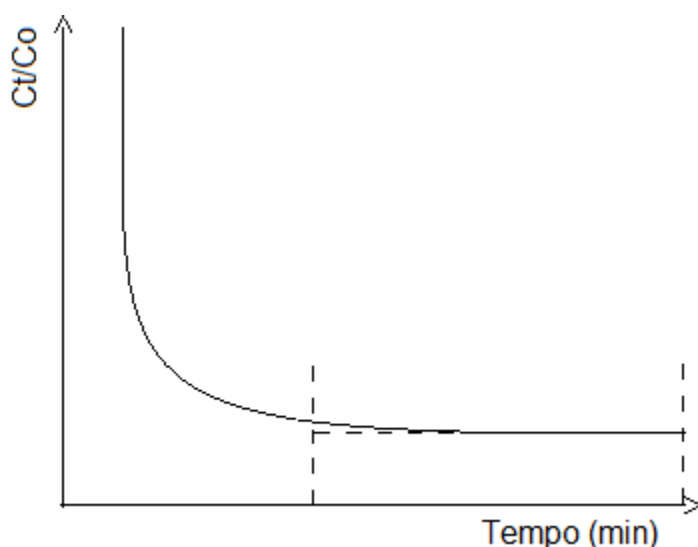


Figura 1. Esboço do gráfico C_t/C_0 (concentração do adsorvato no tempo t sobre a concentração do adsorvato inicial) em função do tempo (min). (Fonte: autor)

A observação do perfil deste gráfico permite indicar, pelo início de um patamar constante, o tempo de equilíbrio de adsorção experimental do sistema, no qual ocorre o máximo de adsorção do adsorvato no adsorvente, devido a ocorrência do equilíbrio

do adsorvato na interface solução e adsorvente sólido.²²

Para examinar o mecanismo de controle dos processos de adsorção, como a transferência de massa e a reação química, vários modelos cinéticos são empregados para testar os dados experimentais, sendo os mais usados: pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.²¹ As equações relacionadas a cada modelo cinético estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos cinéticos usados para descrever fenômenos de adsorção.^{21,22}

| Modelo | Equação | Gráfico (linearização) |
|------------------------|---|--|
| Pseudo primeira-ordem | $\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$ | $\log (q_e - q_t)$ vs t (min) |
| Pseudo segunda-ordem | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$ | t/q_t (min g mg ⁻¹) vs t (min) |
| Difusão intrapartícula | $q_t = k \cdot t^{1/2}$ | q_t (mg g ⁻¹) vs $t^{1/2}$ (min ^{1/2}) |

k_1 (min⁻¹): constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida no tempo t (min); q_e (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem; k a constante de difusão intrapartícula.

A validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos respectivos gráficos a partir dos dados experimentais da cinética de adsorção. Uma alta correlação dos dados experimentais com o modelo linear ($R = 0,9999$) indica que a cinética segue o respectivo modelo.²²

2.4.2. Isoterma de adsorção

Um outro parâmetro muito importante de ser estudado em sistemas de adsorção é o isoterma de adsorção. Esse parâmetro está relacionado com a relação de distribuição entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa, em uma dada temperatura constante. Esta relação representa o quão favorável é o processo de adsorção.¹³

Os isoterma de adsorção podem ser obtidos experimentalmente e são representados de forma gráfica para o sistema em estudo, podendo se adequar a forma de diferentes modelos. Um exemplo é o modelo de isoterma linear, no qual observa-se que a quantidade adsorvida do adsorvato é proporcional à sua concentração em solução. Outro exemplo é o isoterma de Langmuir, que é caracterizado por um patamar que indica a adsorção em monocamada, inferida pelos

sítios energeticamente idênticos.²³ Esses dois modelos citados são utilizados na descrição de muitos sistemas de adsorção descritos na literatura para remoção de metais¹³. As equações relacionadas a cada modelo de isoterma citados estão apresentadas na Tabela 2 e o esboço dos gráficos na Figura 2.

Tabela 2. Modelos de isotermas usados para descrever fenômenos de adsorção²²

| Modelo de isoterma | Equação | Gráfico (linearização) |
|--------------------|--|--|
| Linear | $q_e = k_D \cdot C_e$ | $q \text{ (mg g}^{-1}\text{) vs } C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ |
| Langmuir | $\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{ads}q_m} + \frac{C_e}{q_m}$ | $C_e/q \text{ (g L}^{-1}\text{) vs } C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ |

$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ é a quantidade adsorvida no equilíbrio; $C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ é a concentração do metal na solução em equilíbrio; K_D é a constante de distribuição; q é a quantidade adsorvida $\text{(mg g}^{-1}\text{)}$, q_m é a quantidade máxima de adsorção $\text{(mg g}^{-1}\text{)}$, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção.

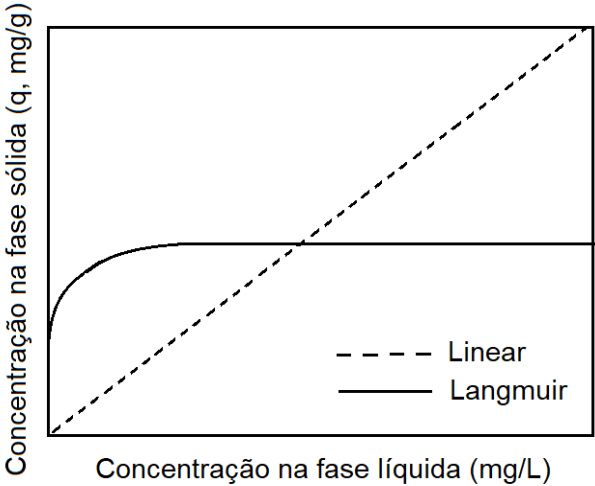


Figura 2. Ilustração dos gráficos do equilíbrio de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Linear. Fonte: McKay, 1996 (modificado)¹³

A validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos respectivos gráficos a partir dos dados experimentais de isoterma, assim como os dados da cinética, onde uma alta correlação dos dados experimentais com o modelo linearizado ($R^2 = 0,9999$) indica qual o modelo de isoterma que melhor ajusta os dados experimentais de isoterma de adsorção obtidos. Dessa forma, a partir dos modelos são obtidos os valores de parâmetros de adsorção que podem ser usados para o entendimento do comportamento dos sistemas em estudo.²²

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a preparação e a caracterização de um adsorvente composto de dióxido de manganês imobilizado em sílica gel (DM-SG) e seu emprego em estudos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Zinco (II) e Níquel (II) em solução aquosa.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar o adsorvente composto por dióxido de manganês imobilizado em sílica gel para ser empregado nos estudos de adsorção.
- Caracterizar o novo material a partir de análises elementares de microsonda de energia dispersiva de raios-x e espectroscopia RAMAN.
- Avaliar o efeito do pH na adsorção dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) em soluções individuais pelo adsorvente DM-SG e determinar o pH ótimo de adsorção para cada metal.
- Avaliar o modelo de cinética de adsorção para os íons Níquel (II) e Zinco (II) que melhor adequa os dados experimentais determinando o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção.
- Avaliar o modelo de isoterma de adsorção individual e binário dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) a partir do pH ótimo e o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção, e determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais a fim de obter informações dos parâmetros de adsorção como capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente (q_m) e constante de adsorção (K_{ads}).
- Realizar estudos de dessorção do Níquel (II) e Zinco (II) a partir do adsorvente a fim de avaliar sua capacidade de reutilização.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. *Reagentes e soluções*

A sílica gel (70-230 mesh) utilizada como suporte para a preparação do adsorvente foi obtida da Macherey-Nagel (Alvorada, RS, Brasil). O permanganato de potássio usado para formar o dióxido de manganês foi adquirido da Sigma Aldrich (São Paulo, SP, Brasil).

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas soluções padrão de Níquel (II) e Zinco (II) com concentração de 1000 mg L⁻¹ obtidas da Fluka (São Paulo, SP, Brasil). Para os estudos do efeito do pH foram utilizadas as soluções tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH 4,0 e 5,0), bis(2-hidroxietil) amino-tris(hidroximetil) metano/HCl (pH = 6,0 e 7,0), tris (hidroximetil) aminometano/ HCl (pH = 8,0), NH₃/NH₄Cl (pH = 9,0 e 10,0). Todas as soluções foram preparadas em concentração 0,1 mol L⁻¹, e misturadas em proporções adequadas a fim de obter o pH desejado. Para os ensaios de dessorção foram utilizadas soluções de EDTA e HNO₃ 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹, preparados a partir de EDTA dissódico da F. Maia (Cotia, SP, Brasil) e HNO₃ da Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brasil). Para a análise no F AAS, as soluções foram acidificadas com HNO₃ 1% (V/V). Todos os reagentes eram de grau analítico e as soluções necessárias foram preparadas com água desionizada.

4.1.2. *Equipamentos*

Um espectrômetro de absorção atômica em chama (F AAS) da Varian, modelo SpectrAA 50 (Austrália), equipado com atomizador de chama e lâmpadas de cátodo vazio HLA 4S foi usado para a determinação de cada metal, sendo utilizados os gases acetileno e ar para formação da chama, em todas as determinações. Os valores dos parâmetros instrumentais específicos para cada metal usado nas determinações estão na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais para análise do Níquel e Zinco por F AAS.

| Metal | Taxa de aspiração (mL min ⁻¹) | Faixa de calibração externa (mg L ⁻¹) | Comprimento de onda (nm) | Corrente da lâmpada (mA) | Largura da fenda espectral (nm) |
|--------|---|---|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Níquel | 7,0 | 0,5 - 5,0 | 232,0 | 4,0 | 0,2 |
| Zinco | 7,0 | 0,1 - 1,0 | 213,9 | 5,0 | 1,0 |

Uma incubadora MS OVEN modelo MO-ARK da MS Major Science (United States) para agitação termostatizada digital foi empregada para os ensaios de adsorção dos íons metálicos com o adsorvente.

Os espectros de Raman para caracterização do adsorvente composto de dióxido de manganês imobilizado em sílica gel foram obtidos usando um equipamento Renishaw InVia Raman Microscope (United Kingdom), usando linha de excitação 830 nm, potência de excitação menor do que 1 mW, resolução espectral 4,0 cm⁻¹. Este equipamento está disponível em laboratório da UNIFESP/Campus Diadema-SP, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, setor de Química.

As análises elementares de microsonda de energia dispersiva (EDS) e análises morfológicas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-6390LV (United States) localizado no LCME (UFSC). As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em um metalizador *DiodSputtering System*.

4.2. Métodos

4.2.1. Imobilização do dióxido de manganês na sílica gel

A preparação do adsorvente contendo MnO₂ foi realizada de acordo com metodologia proposta por Dang et al²⁴ Inicialmente foram pesados 5,0 g de sílica gel em um erlenmeyer, então foi adicionado 500 mL de uma solução de permanganato de potássio 0,10 mol L⁻¹. A mistura no erlenmeyer foi colocada em uma chapa de agitação magnética mantendo agitação de 200 rpm à temperatura de 25 °C por 20 min até entrar em equilíbrio, então foi adicionado 100 mL de solução de HCl 6,0 mol L⁻¹. Foi mantida a agitação por mais 2 horas, e o produto final foi lavado com água

deionizada para a remoção dos íons permanganato remanescentes, e posteriormente, seco em estufa à 40 °C por 48 horas.

4.2.2. Estudo do efeito do pH na adsorção de Níquel (II) e Zinco (II)

Para os experimentos do efeito do pH na adsorção dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) pelo adsorvente foram usadas alíquotas de 30,0 mL de uma solução tamponada contendo 100 mg L⁻¹ do íon metálico, em diferentes valores de pH (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), sendo colocadas em contato com 30,0 mg de adsorvente em tubos Falcon de 50 mL por um período de 24h. A solução com o material adsorvente foi submetida a agitação de 100 rpm, durante 24 horas à temperatura de 25 °C. Após esse período de agitação, uma alíquota do sobrenadante foi transferida para microfrasco, centrifugada a 10000 rpm por 5 min. Em seguida, uma alíquota do sobrenadante foi transferida para balão volumétrico contendo volume de HNO₃ para concentração final de 1%. Os balões foram avolumados com água deionizada e reservados para análises por F AAS para determinação da concentração final dos metais usando curvas de calibração externa.

Foi feito o mesmo estudo do efeito do pH na adsorção dos metais para a sílica não modificada, a fim de comparação com o novo material modificado para verificar possível alteração nas características adsorptivas dos metais avaliados.

4.2.3. Cinética de adsorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)

Os estudos cinéticos de adsorção dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) foram realizados no pH ótimo de adsorção. Em um erlenmeyer de 250mL foram adicionados 120 mg do material adsorvente e 120 mL de uma solução tamponada com concentração de 100 mg L⁻¹ do íon metálico em estudo. A solução foi agitada a 100 rpm, sendo a temperatura mantida em 25 °C. Alíquotas da solução nos tempos de adsorção 0, 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600 e 1440 min foram retiradas, tratadas conforme descrito na seção 4.2.2. e analisadas por F AAS.

Foi feito o mesmo estudo de cinética na adsorção dos metais para a sílica não modificada.

4.2.4. *Isoterma de adsorção individual dos íons Níquel (II) e Zinco (II)*

Os experimentos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) pelo adsorvente foram realizados usando tubos Falcon de 50 mL contendo 30 mg do adsorvente e adicionando soluções com concentrações crescentes de cada metal individualmente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg L⁻¹, no pH previamente selecionado para adsorção de cada metal. Os tubos foram mantidos sob agitação de 100 rpm a temperatura constante de 25 °C durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Uma alíquota foi retirada de cada solução, tratada conforme descrito na seção 4.2.2. e analisadas por F AAS.

Foi feito o mesmo estudo de isoterma individual na adsorção dos metais para a sílica não modificada.

4.2.5. *Isoterma de adsorção binário dos íons Níquel (II) e Zinco (II)*

Os ensaios de equilíbrio de adsorção em sistema binário dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) pelo adsorvente foram realizados em tubos Falcon contendo 30 mg do adsorvente e adicionando soluções dos dois metais com diferentes concentrações: 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160 mg L⁻¹, completando até 30 mL com solução tampão do pH ótimo de adsorção. Os tubos foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm a uma temperatura de 25 °C. Após o tempo de equilíbrio, foram retiradas alíquotas, as quais foram devidamente tratadas conforme descrito na seção 4.2.2. e analisadas por F AAS.

4.2.6. *Estudos de dessorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)*

Os ensaios de dessorção dos íons metálicos Níquel (II) e Zinco (II) foram realizados individualmente em tubos Falcon de 50 mL utilizando 30 mL de solução tamponada do íon metálico com concentração de 100 mg L⁻¹ e massas de adsorvente de 30 mg. Inicialmente as soluções de cada metal e as massas dos adsorventes foram colocadas em contato por tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção. Após esse período as soluções foram centrifugadas, e do sobrenadante foram retiradas alíquotas para diluição sob meio acidificado para determinação da quantidade de metal adsorvida por F AAS. Como dessorvente, foram empregados o

EDTA (Ácido Etilenodiaminotetraacético) e o HNO_3 (Ácido Nítrico). As massas dos adsorventes contendo os metais adsorvidos, previamente centrifugados, foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL, nos quais foram adicionados 20 mL de solução de EDTA 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ com pH ajustado para 9, mantidos sob agitação de 100 rpm por 18 horas. O mesmo procedimento foi feito utilizando HNO_3 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Posteriormente foram retiradas alíquotas das soluções, nos tempos de 2 e 18 horas, que foram centrifugadas, diluídas, acidificadas apropriadamente e então analisadas por F AAS para determinar as concentrações dos íons metálicos desorvidos.

Foi feito o mesmo estudo de desorção dos metais para a sílica não modificada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Imobilização do dióxido de manganês na sílica gel

A imobilização de dióxido de manganês em sílica gel foi realizada de acordo com procedimento descrito por Dang et al²⁴ empregando permanganato de potássio e ácido clorídrico. Após o procedimento de imobilização, verificou-se alteração de coloração das partículas da sílica modificada com dióxido de manganês (DM-SG - cor marrom) em relação à sílica gel não modificada (SG - branca), consistindo em um indício da ocorrência da reação.

Em seguida foi realizada a análise de espectroscopia Raman para auxiliar na caracterização da imobilização do dióxido de manganês na sílica gel. Os espectros de Raman da sílica não modificada e modificada estão apresentados na Figura 3. Os resultados mostraram uma diferença entre os espectros da SG e DM-SG, sugerindo a modificação. Esta diferença decorre da presença de uma banda específica do dióxido de manganês β em 667 cm^{-1} no espectro do DM-SG²⁵, o qual não aparece no espectro da SG, indicando a sua presença no material modificado e, portanto, sugerindo a ocorrência da imobilização. O espectro da SG mostra uma variação com perfil exponencial na faixa do espectro estudado, não sendo observadas bandas evidentes para este material.

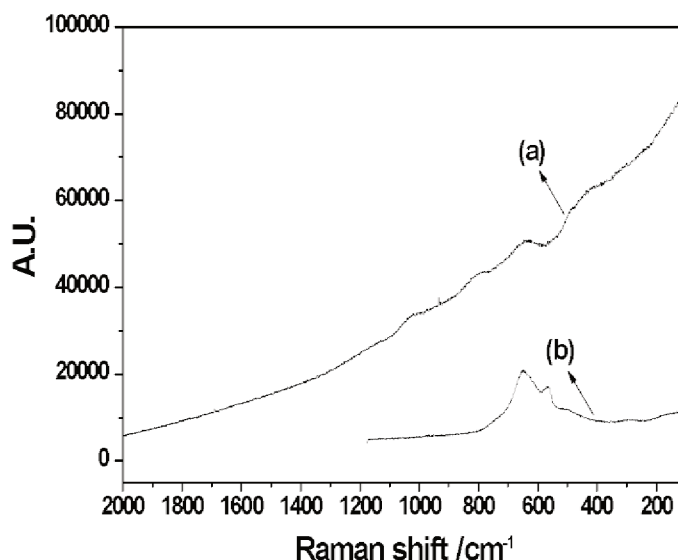


Figura 3. Espectros de RAMAN: a) SG, b) DM-SG.

Também foi feita a análise semi-quantitativa pelo espectro de EDS para SG e DM-SG. O espectro revelou na SG a presença dos elementos oxigênio (55%) e silício (32%) característicos da composição desse material, enquanto no DM-SG além destes elementos foi identificado o manganês (53%). Esse resultado é mais um indicativo da imobilização do DM na SG, sugerindo a obtenção do material adsorvente DM-SG.

Outra análise realizada foi o MEV, e as imagens obtidas da SG e do DM-SG estão apresentadas na Figura 4. As imagens foram úteis para uma análise morfológica do material adsorvente e também para avaliar tamanho médio das partículas antes da modificação e do material modificado obtido. Nas imagens de MEV observou-se que as partículas apresentam uma forma irregular e uma distribuição ampla de tamanho variando de 72 a 169 μm . Uma informação referente ao DM-SG é que com a máxima aproximação usada observou-se a presença de camadas de pequenos grânulos (Fig. 4 – e) provavelmente referentes ao processo de imobilização do dióxido de manganês na sílica usada como suporte.

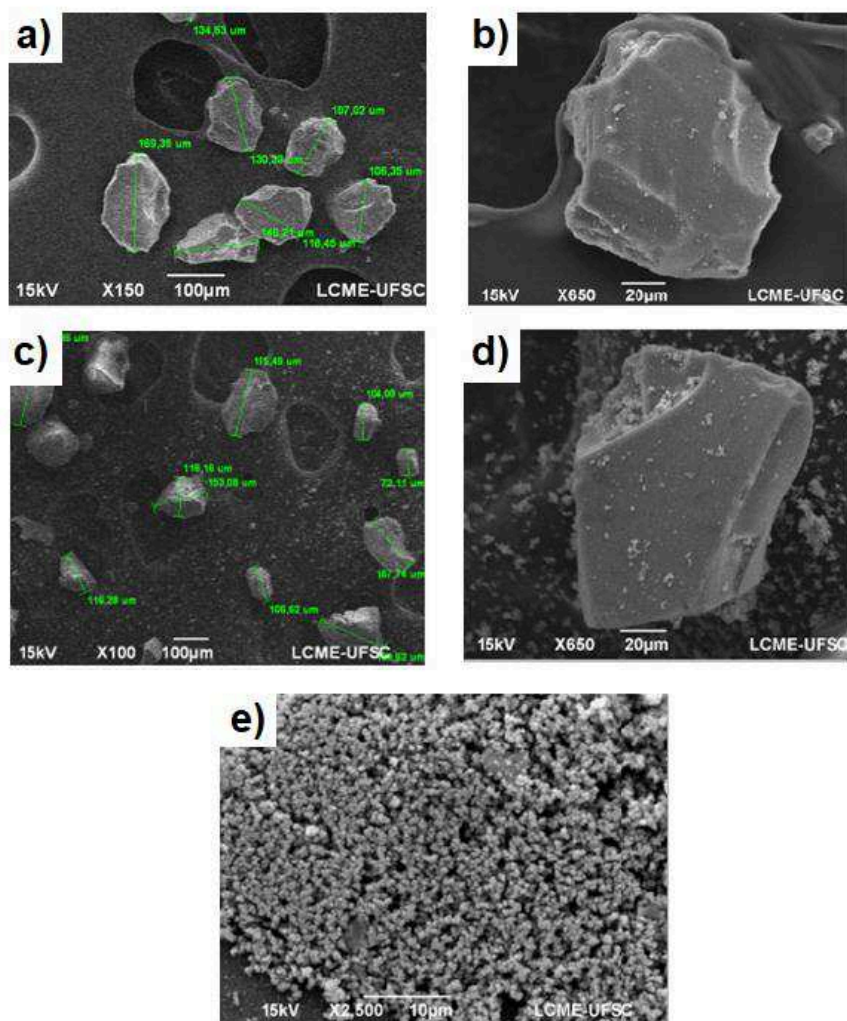
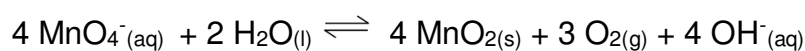
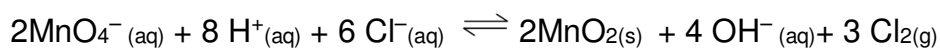


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da estrutura da SG com aproximação de a) 150 vezes e b) 650 vezes e do DM-SG com aproximação de c) 100 vezes, d) 650 vezes e e) 2500 vezes.

Na síntese do novo adsorvente, a reação de formação do dióxido de manganês a partir da decomposição do íon permanganato pode ser observada abaixo:²⁶



Após o equilíbrio alcançado da mistura reacional de sílica e permanganato em meio aquoso, o HCl adicionado pode ter participado de uma possível segunda reação de oxirredução espontânea para geração de MnO_2 :



Uma vez formado o DM, sua imobilização na SG pode ser explicada pela coordenação do manganês com os oxigênios ricos em elétrons dos silanóis da sílica

para gerar o adsorvente DM-SG.

Assim, as possíveis interações dos íons metálicos com o adsorvente podem ocorrer pela coordenação com os oxigênios tanto dos silanóis da própria sílica, como também aqueles ligados ao manganês. Com isso, a estrutura do DM-SG apresenta um arranjo que favorece a interação com metais divalentes.²⁷ A possível estrutura do adsorvente DM-SG e seus possíveis sítios de interação com os metais analisados foi elaborada baseada no trabalho descrito por Tamura et al²⁷ e está apresentada na Figura 5.

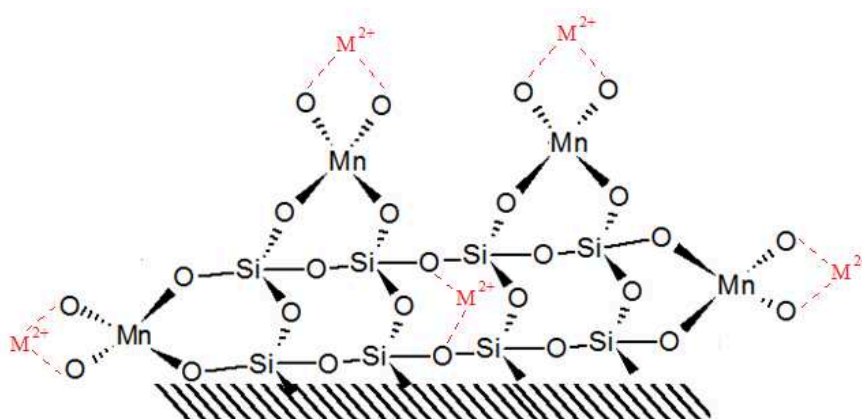


Figura 5. Representação da estrutura ilustrando possíveis sítios de interação entre metal (M^{2+}) e o DM-SG. (Fonte: adaptado de Tamura et al, 1997.²⁷)

5.2. Estudo do efeito do pH na adsorção de Níquel (II) e Zinco (II)

O efeito do pH na adsorção de Zn (II) e Ni (II) pelo DM-SG foi realizado a fim de definir o pH ótimo de adsorção de cada metal pelo adsorvente. Com essas informações de concentração inicial e final de cada metal após 24h de adsorção foram calculadas as quantidades adsorvidas de metal (q) em cada pH estudado a partir da Equação 3:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m(g)} \times V(L) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: C_o representa a concentração inicial (mg L^{-1}), C_f a concentração final (mg L^{-1}) do metal em solução, V volume (L) de solução empregada, e m a massa do adsorvente usado.

Com os dados obtidos foram construídos os gráficos de q *versus* pH para

adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e também pelo SG para fins de comparação, os quais estão apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

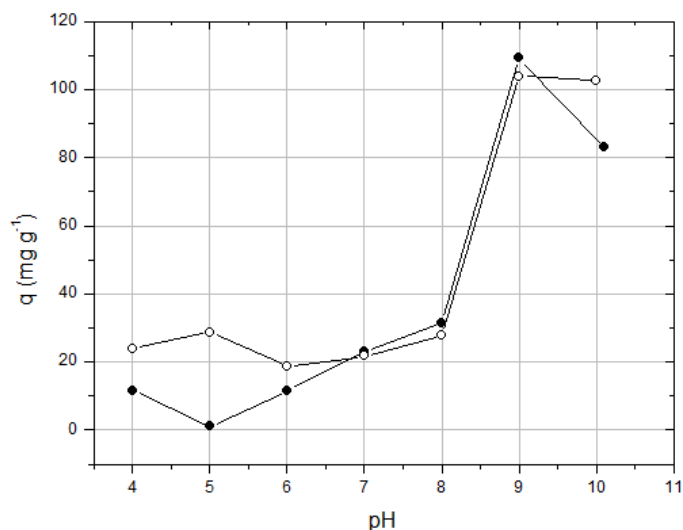


Figura 6. Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{Ni (II)}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função do pH: (-●-) SG, (-○-) DM-SG. Massa de adsorvente 30 mg, concentração inicial de Ni (II) 100 mg L^{-1} , agitação 100 rpm e temperatura 25°C .

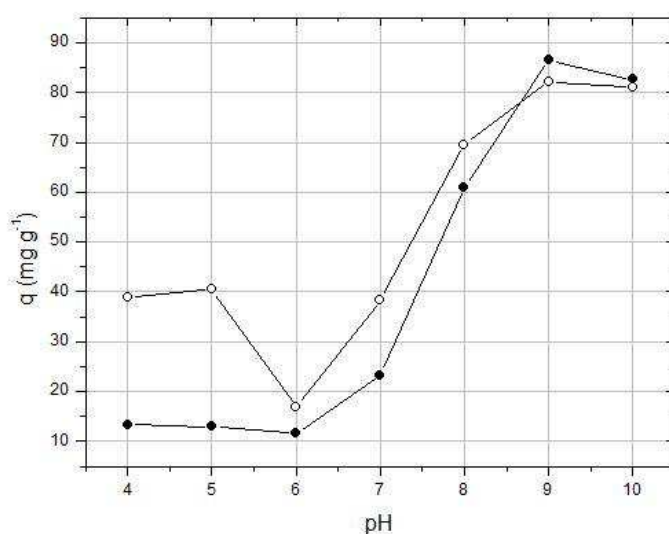


Figura 7. Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{Zn (II)}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função do pH: (-●-) SG, (-○-) DM-SG. Massa de adsorvente 30 mg, concentração inicial de Zn (II) 100 mg L^{-1} , agitação 100 rpm e temperatura 25°C .

Foi possível observar que o pH influenciou na quantidade adsorvida de Ni (II) e Zn (II) pela SG e também pelo DM-SG, originando um perfil de adsorção diferenciado

para cada tipo de material entorno de cada pH, o que pode ser atribuído aos sítios de interação presentes em cada adsorvente. Na SG os grupos silanóis são os responsáveis pela interação com os metais, enquanto no DM-SG há a presença dos oxigênios no dióxido de manganês imobilizado e como também os silanóis residuais da sílica. O pH influenciou na interação do DM-SG com íons metálicos para a remoção de Ni (II) e Zn (II) possivelmente devido ao fato do meio básico favorecer a desprotonação dos oxigênios dos silanóis e aqueles ligados ao manganês, ocasionando maior disponibilidade para a coordenação dos metais em solução no material adsorvente. A influencia do pH na interação do DM-SG com íons metálicos Ni (II) e Zn (II) pode ser decorrente de diferentes fatores. Um deles é a ionização da sílica ($pka = 4,0 - 6,0$)²⁸ em meio básico resultado da desprotonação dos oxigênios dos silanóis, o que facilita a interação da sílica com metais. Outro fator seria o ponto isoelétrico do MnO_2 ($pI = 4,0 - 4,5$)²⁹ sendo que em valores de pH acima do pI origina cargas negativas na superfície do material possibilitando a interação com os metais. Dessa forma, de acordo com os perfis observados o pH ótimo para uma máxima remoção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG foi definido como 9,0, sendo este o pH empregado nos estudos cinéticos e de isoterma de adsorção posteriores.

5.3. Cinética de adsorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)

As cinéticas de adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo adsorvente DM-SG foram realizadas para determinar o tempo necessário para cada sistema alcançar o equilíbrio de adsorção. Os experimentos cinéticos foram realizados no pH ótimo previamente otimizado para ambos os sistemas. Para fins de comparação foram realizadas cinéticas de adsorção dos metais também com SG. Os estudos cinéticos de adsorção de Ni (II) e Zn (II) realizados permitiram a construção dos gráficos de C_t/C_0 versus tempo conforme apresentado na Figura 8 e 9.

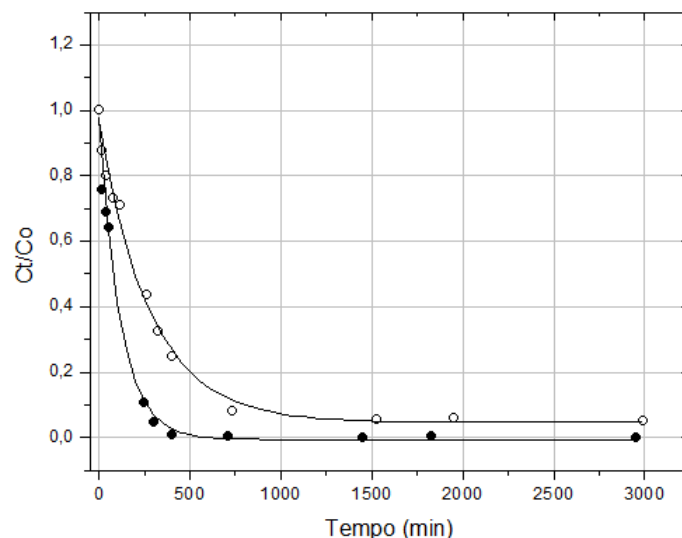


Figura 8. Cinética de adsorção de Ni (II): (-●-) SG, (-○-) no DM-SG. Concentração inicial de Ni (II) (C_0) 100 mg L⁻¹, concentração de Ni (II) no tempo t (C_t), solução de Ni (II) em pH 9,0 (tampão amônia), agitação 100 rpm e temperatura 25 °C.

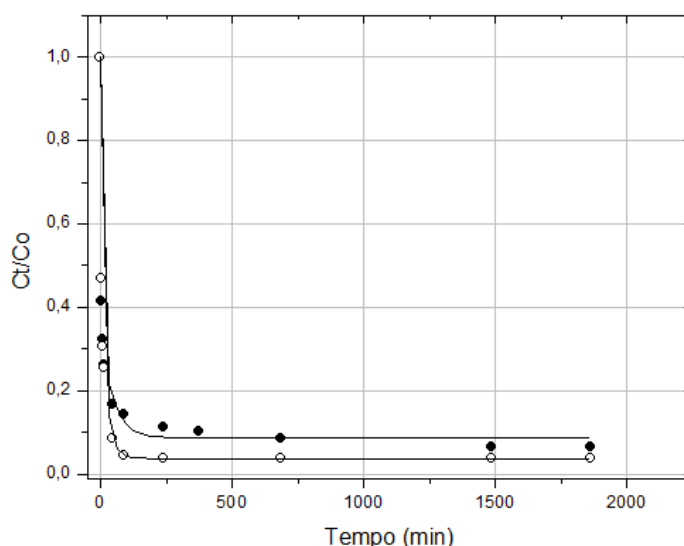


Figura 9. Cinética de adsorção de Zn (II): (-○-) DM-SG, (-●-) SG. Concentração inicial de Zn (II) (C_0) 100 mg L⁻¹, concentração de Zn (II) no tempo t (C_t), solução de Zn (II) em pH 9,0 (tampão amônia), agitação 100 rpm e temperatura 25 °C.

Os resultados indicaram um perfil de adsorção diferencial entre DM-SG e SG, sendo que o equilíbrio de adsorção para o Ni (II) com DM-SG foi alcançado por volta de 750 min (12,5 h) enquanto com SG foi em cerca de 360 min (6 h) (Figura 8). Já para o Zn (II), o equilíbrio de adsorção foi atingido em cerca de 240 min (4 h) com DM-SG enquanto com SG foi em cerca de 1500 min (25 h) (Figura 9). Estes valores foram

observados graficamente pelo início do patamar de equilíbrio que foi alcançado no decorrer do tempo de adsorção, onde a concentração do metal tornou-se constante em solução.

Os dados experimentais foram também tratados empregando equações lineares de modelos cinéticos para determinar o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção. Os modelos cinéticos mais usados são: pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula²¹ (Tabela 1). Após construir os gráficos de cada modelo e obter as equações de reta, como também o coeficiente de correlação dos dados cinéticos, os resultados foram compilados e estão apresentados na Tabela 4. A avaliação do modelo que melhor adequa os dados é verificada pelo melhor coeficiente de correlação das equações lineares.

Tabela 4. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG.

| Adsorvente | Modelo cinético | Ni (II) $Y = A + BX$ (R^2) | Zn (II) $Y = A + BX$ (R^2) |
|------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| DM-SG | Pseudo primeira-ordem | $Y = 1,7356 - 0,0008X$ (0,801) | $Y = 0,8345 - 0,0013X$ (0,518) |
| | Pseudo segunda-ordem | $Y = 1,5429 + 0,0096X$ (0,995) | $Y = 0,0256 + 0,0121X$ (0,999) |
| | Difusão intra partícula | $Y = 16,484 + 1,9312X$ (0,812) | $Y = 53,979 + 0,9588X$ (0,325) |
| SG | Pseudo primeira-ordem | $Y = 1,5086 - 0,0019X$ (0,828) | $Y = 1,2565 - 0,0018X$ (0,674) |
| | Pseudo segunda-ordem | $Y = 0,572 + 0,010X$ (0,997) | $Y = 0,093 + 0,0134X$ (0,999) |
| | Difusão intra partícula | $Y = 30,939 + 1,7039X$ (0,796) | $Y = 47,905 + 0,8477X$ (0,351) |

O modelo que melhor ajustou os dados experimentais tanto para Ni (II) quanto para Zn (II) pelos adsorventes DM-SG e SG foi o de pseudo segunda-ordem, com coeficientes de correlação superiores a 0,99, o que significa uma possível dependência da variação da concentração dos metais como também dos sítios de

interação dos adsorventes. Na Figura 10 estão apresentados os gráficos das linearizações do modelo de pseudo segunda-ordem para adsorção de Ni (II) e Zn (II) em DM-SG e SG.

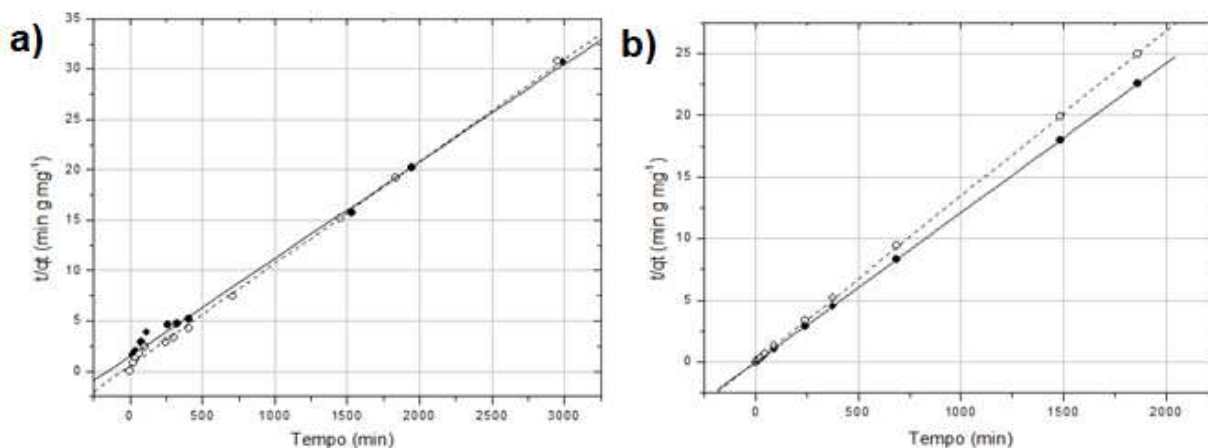


Figura 10. Linearização do modelo de pseudo segunda-ordem para adsorção: a) Ni (II), b) Zn (II). (-●-) DM-SG, (-○-) SG.

O tratamento dos dados cinéticos utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem para adsorção de Ni (II) e Zn (II) no DM-SG e na SG, de acordo com as equações de reta obtidas (Tabela 4), gerou os parâmetros da Tabela 5, sabendo que o coeficiente angular é igual a $1/q_e$, e o coeficiente linear é igual a $1/(K_2 q_e^2)$ e a comparação com o q_e experimental obtido pelo gráfico C_t/C_o vs t (min) indica a correlação dos dados cinéticos com o modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Tabela 5. Parâmetros obtidos do tratamento de dados cinéticos utilizando o modelo pseudo segunda ordem.

| Adsorvente | q_e^a | Ni (II) | | | q_e^a | Zn (II) | | |
|------------|---------|-----------------------|---------|-----|---------|-----------------------|---------|------|
| | | k_2 | q_e^b | % | | k_2 | q_e^b | % |
| DM-SG | 104,17 | $5,97 \times 10^{-5}$ | 97,00 | 6,9 | 82,64 | $5,72 \times 10^{-3}$ | 82,60 | 0,05 |
| SG | 100,00 | $1,75 \times 10^{-4}$ | 95,83 | 4,2 | 74,63 | $1,93 \times 10^{-3}$ | 74,57 | 0,08 |

k_2 : constante de velocidade de adsorção em $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; q_e : quantidade adsorvida de metal pelo adsorvente no tempo de equilíbrio em $mg \text{ g}^{-1}$.

^a q_e obtido da linearização do modelo pseudo segunda ordem; ^b q_e obtido da curva C_t/C_o vs t (min).

De maneira geral, o tratamento de dados cinéticos na adsorção de ambos

metais usando o modelo de pseudo segunda-ordem indicou uma boa adequação dos dados devido a proximidade dos valores de q_e , obtido experimentalmente, com o calculado pelo modelo, com erros menores que 7,0% para o Ni (II) e menores que 0,1% para o Zn (II). Além disso, os resultados mostraram que o adsorvente DM-SG apresentou aumento nos valores de quantidade adsorvida no equilíbrio em relação a SG. Isso indica uma melhoria nos parâmetros cinéticos no material adsorvente contendo dióxido de manganês. Porém as constantes de velocidade de adsorção (k_2) para o Zn (II) teve um aumento de cerca de três vezes do DM-SG em relação ao SG, entretanto para o Ni (II) teve uma diminuição de cerca de três vezes do DM-SG em relação ao SG. Isso indica que a velocidade de adsorção do Ni (II) reduziu após a modificação do adsorvente, sendo o DM-SG mais adequado para o Zn (II) e SG para o Ni (II) em questões de maior velocidade de adsorção. Logo, para o Zn (II) o DM-SG apresentou melhorias em relação ao material de suporte em questão da velocidade de adsorção.

A avaliação das constantes de velocidade de adsorção (k_2) indicam que a velocidade de adsorção do Zn (II) pelo DM-SG é cerca de cem vezes maior do que a de Ni (II) nos sistemas individuais, enquanto que o k_2 da adsorção de Zn (II) na SG é cerca de dez vezes maior em comparação ao Ni (II), o que sugere uma melhoria em relação ao DM-SG por este ponto de vista.

5.4. Isoterma de adsorção individual dos íons Níquel (II) e Zinco (II)

Os estudos de isoterma de adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo adsorvente foram realizados fixando o pH ótimo pré determinado nas soluções aquosas e mantendo tempo de contato suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção para cada sistema obtido dos experimentos cinéticos. Os gráficos de quantidade adsorvida (q , mg g⁻¹) *versus* concentração de metal no equilíbrio (M^{2+} , mg L⁻¹) permitiram obter os isotermas de adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG. Todos os resultados obtidos estão apresentadas nas Figuras 11 e 12.

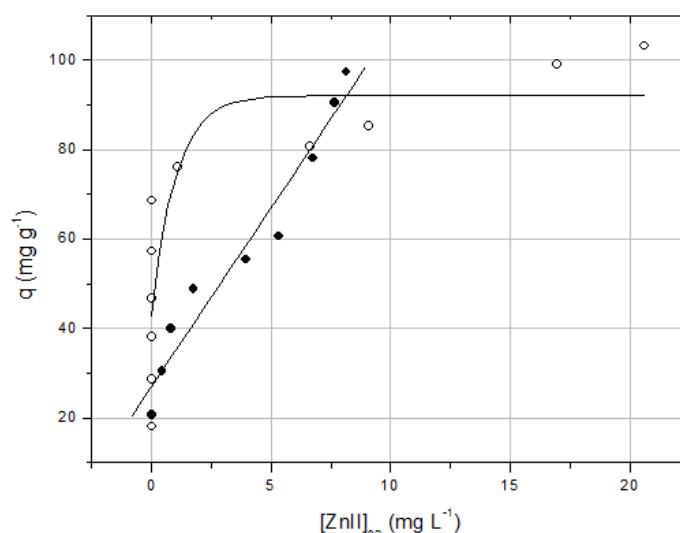


Figura 11. Isotermas de adsorção de Zn (II): (-○-) DM-SG, (-●-) SG. Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{Zn (II)}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função da concentração de Zn(II) no equilíbrio.

Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Zn (II) 10 – 100 mg L^{-1} , pH da solução 9,0, tempo de contato 4h para o DM-SG e 25 h para SG, com agitação de 100 rpm e temperatura à 25 °C.

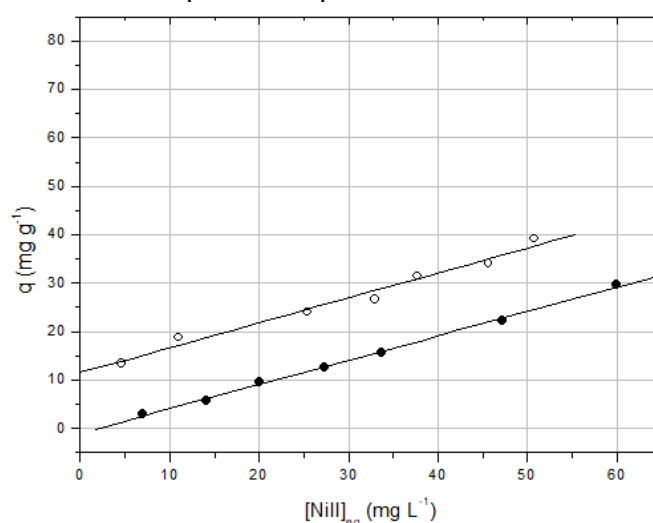


Figura 12. Isotermas de adsorção de Ni (II): (-○-) SG, (-●-) DM-SG. Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{Ni (II)}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função da concentração de Ni (II) no equilíbrio.

Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Ni (II) 10 – 100 mg L^{-1} , pH da solução 9,0, tempo de contato 12,5 h para o DM-SG e 6 h para SG, com agitação de 100 rpm e temperatura à 25 °C.

Para o DM-SG observou-se uma variação logarítmica entre a quantidade adsorvida e a concentração de Zn (II) no equilíbrio. Enquanto para o DM-SG com o Ni (II) e SG para ambos os metais, a variação do perfil de isoterma foi linear. Os dados experimentais para o DM-SG foram tratados empregando os modelos de isoterma de

Langmuir e linear (Tabela 2), e os parâmetros experimentais obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 6. Equações lineares e respectivos parâmetros obtidos dos modelos de isoterma de Langmuir e linear para a adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG e SG.

| Adsorvente | Modelo de Isoterma | Parâmetros de adsorção | Ni (II) | Zn (II) |
|------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| DM-SG | Langmuir | $Y = A + BX^c$ | | $Y=0,00264 + 0,0102X$ |
| | | R^2 | _____ | 0,996 |
| | | q_m^a | | 98 |
| | | K_{ads}^b | | 3,9 |
| SG | Linear | $Y = A + BX^c$ | $Y = 11,54 + 0,514X$ | _____ |
| | | R^2 | 0,979 | |
| | | K_D | 1,25 | |
| | | | | |
| SG | Linear | $Y = A + BX^c$ | $Y = - 0,959 + 0,503X$ | $Y = 3,0616 + 0,8316X$ |
| | | R^2 | 0,997 | 0,996 |
| | | K_D | 0,46 | 0,9 |
| | | | | |

^acapacidade máxima de adsorção em $mg\ g^{-1}$. ^b constante de adsorção de Langmuir em $L\ mg^{-1}$. ^c $n = 7$

Pela construção do gráfico de (C_{eq}/q) em função de (C_{eq}) (Figura 13), a partir dos dados do isoterma de adsorção de Langmuir do Zn (II) pelo adsorvente DM-SG, foi obtido a respectiva equação linear, os valores de q_m e K_{ads} apresentados na Tabela 6, e o ajuste do modelo apresentou coeficiente de correlação de 0,996, indicando que o modelo ajustou bem os dados experimentais em questão.

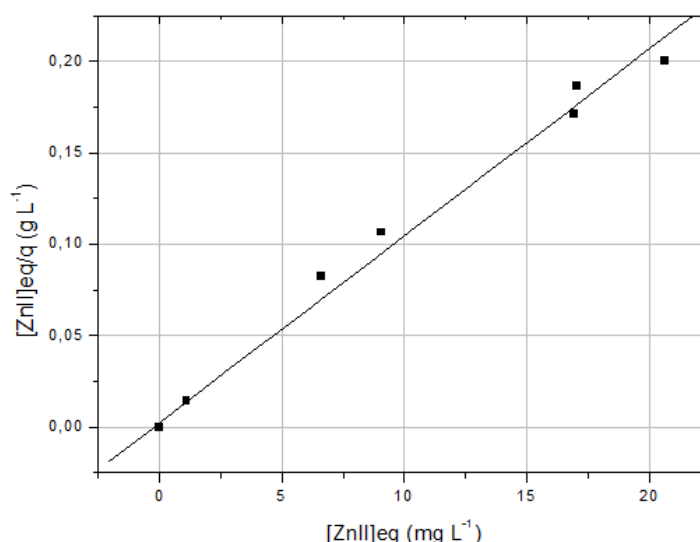


Figura 13. Linearização do isoterma de Langmuir para o DM-SG na adsorção de Zn (II).

Pelo fato do isoterma de adsorção de Ni (II) pelo DM-SG ter sido correlacionada pelo modelo linear, não foi possível comparar a quantidade máxima (q_m) de adsorção em relação ao q_m do Zn (II), que foi de $98,0 \text{ mg g}^{-1}$, valor que é alcançado no patamar do gráfico (Figura 11) e que indica uma possível adsorção em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos.²³

O mesmo coeficiente angular (0,5) para o gráfico do isoterma linear na adsorção de Ni em SG e DM-SG, indica que este metal possui a mesma afinidade em ambos materiais adsorventes, e que a quantidade adsorvida do metal nos adsorventes é proporcional à sua concentração em solução.

Os resultados indicaram que o adsorvente DM-SG apresentou um bom potencial para adsorção de ambos os metais em soluções aquosas.

5.5. Isoterma de adsorção binário dos íons Níquel (II) e Zinco (II)

O sistema binário de isoterma é realizado para verificar a seletividade do adsorvente DM-SG frente a soluções aquosas contendo Ni (II) e Zn (II) em concentrações crescentes. Os isoterms binários obtidos estão apresentados na Figura 14.

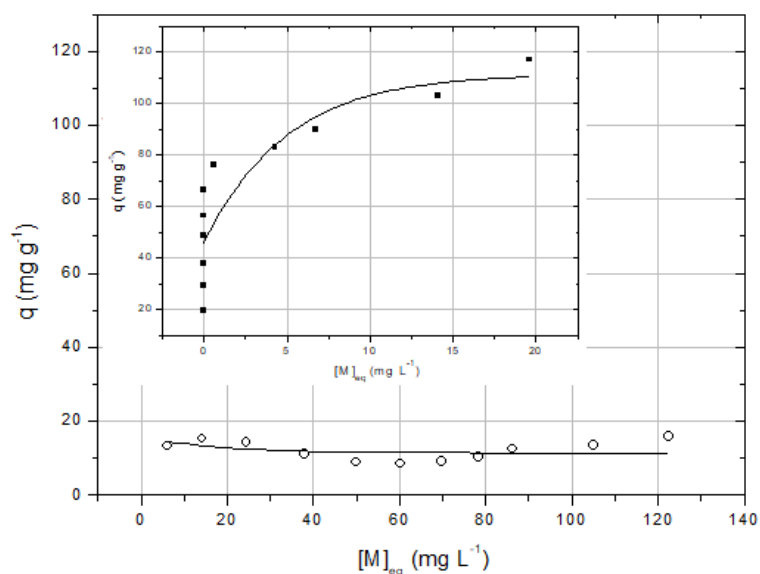


Figura 14. Isoterma de adsorção binário do DM-SG. (-○-) Ni (II), (-●-) Zn (II). Quantidade adsorvida (q , $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) em função da concentração do metal no equilíbrio. Massa de adsorvente 30 mg, concentrações de Zn (II) e Ni (II) 20 – 160 mg L^{-1} em solução, pH da solução 9,0, tempo de contato 25 h, agitação 100 rpm e temperatura 25°C.

Em ambos os casos considerou-se um perfil sigmoidal de adsorção dos metais com uma quantidade adsorvida no equilíbrio superior para Zn (II) no sistema binário, devido ao patamar constante de máxima adsorção obtido nos dois perfis. Este perfil de isoterma permitiu realizar o tratamento dos dados utilizando o modelo de Langmuir descrito anteriormente para os dois metais. O gráfico apresentando a linearização dos dados pelo modelo de Lagmuir está apresentado na Figura 15.

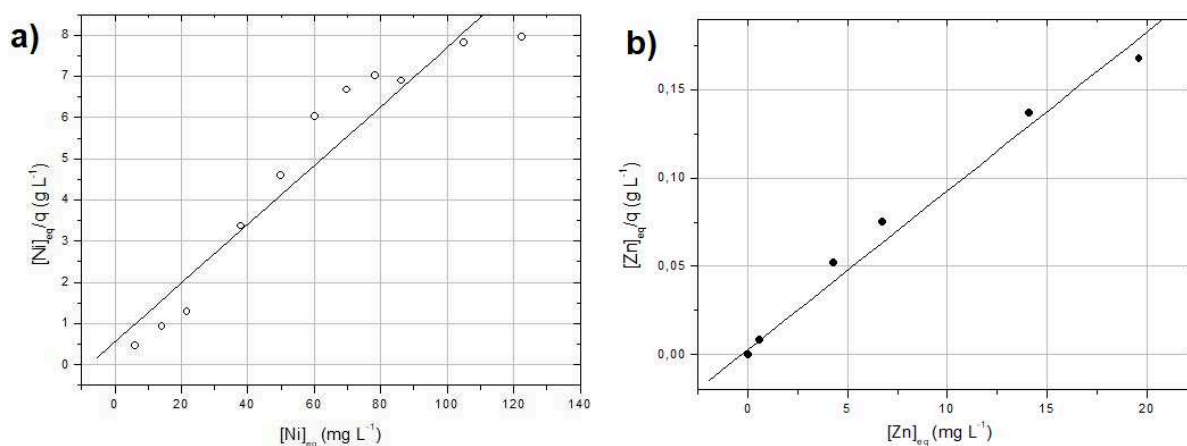


Figura 15. Linearização do isoterma de Langmuir para DM-SG. a) Ni (II) e b) Zn (II).

Com os dados da linearização foi possível calcular os parâmetros do isoterma de acordo com o modelo de Lagmuir. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Tabela com as equações lineares e respectivos coeficientes de correlação, valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção binária de Zn (II) e Ni (II) pela sílica modificada (DM-SG).

| Adsorvente | Parâmetros de adsorção | Ni (II) | Zn (II) |
|------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| DM-SG | $Y = A + BX^c$ | $Y = 0,81767 + 0,07239X$ | $Y = 0,0029 + 0,00899X$ |
| | R^2 | 0,994 | 0,905 |
| | q_m^a | 13,8 | 111 |
| | K_{ads}^b | 0,088 | 3,1 |

^acapacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹. ^b constante de adsorção de Langmuir em L mg⁻¹. ^c n = 11

O isoterma binário revelou uma q_m para o Zn (II) de 111 mg_{Zn (II)}/g_{adsorvente} e para o Ni (II) 13,8 mg_{Ni (II)}/g_{adsorvente}. Logo, a DM-SG apresentou uma maior afinidade de adsorção com íons Zn (II). Da mesma forma, o valor de K_{ads} foi muito superior no caso da adsorção de Zn (II). Uma sugestão para justificar o comportamento observado foi que os sítios de interação foram rapidamente ocupados pelo Zn (II), o qual tem uma constante de velocidade de adsorção (k_2) maior que Ni (II) no DM-SG, resultando em uma redução dos sítios disponíveis para o Ni (II), logo a adsorção do mesmo foi diminuída.

5.6. Estudos de dessorção dos íons Níquel (II) e Zinco (II)

A dessorção é um parâmetro importante a ser estudado pois permite avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente e também o potencial de uso em sistemas de pré-concentração. Como dessorventes, foram testados ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido nítrico (HNO₃) em diferentes concentrações e com dois tempos de dessorção (2 e 18h). As percentagens de

dessorção foram calculadas com a Equação 4.

$$\text{dessorção (\%)} = \frac{q_d \times 100}{q_a} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde q_d representa a quantidade de metal desorvida do DM-SG (mg g^{-1}) e q_a representa a quantidade de metal adsorvida no DM-SG (mg g^{-1}).

Os gráficos das percentagens de dessorção obtidos para os metais analisados estão apresentados na Figura 16.

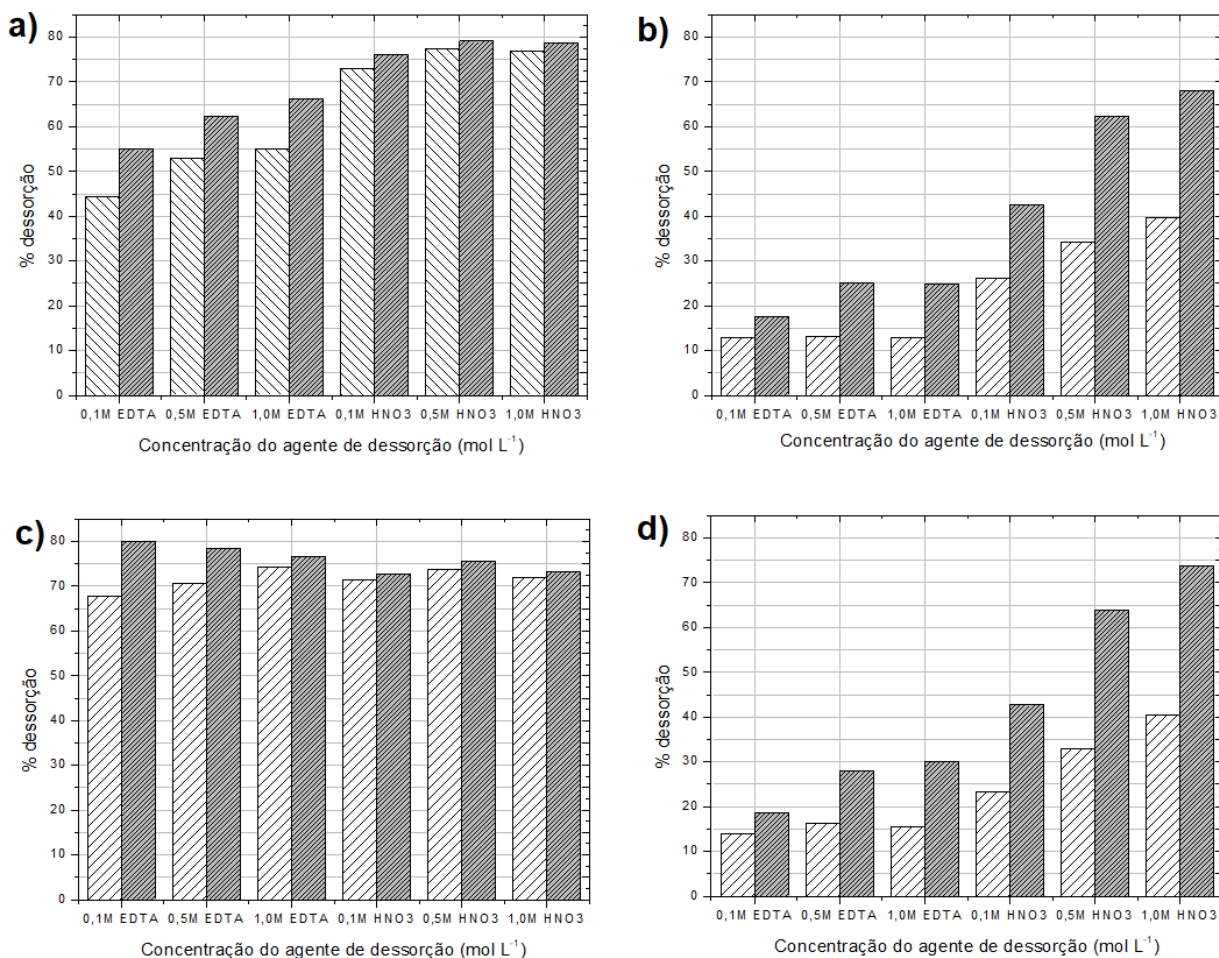


Figura 16. Gráficos da percentagem de dessorção: a) Zn (II) com DM-SG; b) Ni (II) com DM-SG; c) Zn (II) com SG; d) Ni (II) com SG. Agentes de dessorção EDTA e HNO₃ nas concentrações 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ após 2h (▨) e 18h (▩) de dessorção.

Os resultados de dessorção dos metais com DM-SG mostraram uma maior dessorção de Zn (II) com o HNO₃ do que com EDTA, sendo que em 2 h já ocorreu entorno de 97% da máxima remoção alcançada em 18 h. Da mesma forma, observou-

se uma maior dessorção de Ni (II) com o HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do que com EDTA, sendo que após 18 h houve um aumento de 56% da taxa de dessorção observada em 2 h.

Para a dessorção dos metais com SG foi obtida uma maior dessorção de Zn (II) com o EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do que com HNO_3 , sendo que em 2 h já ocorrera 84 % do máximo que é dessorvido em 18 h. Porém, para o Ni (II) verificou-se uma maior dessorção com o HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que após 18h houve um aumento 54 % da taxa de dessorção de 2 h.

De modo geral, o HNO_3 apresentou uma remoção mais efetiva dos metais do DM-SG e da SG, principalmente na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pois o pH extremamente baixo possivelmente protonou os oxigênios dos adsorventes desfavorecendo a complexação dos metais nos mesmos, consequentemente fazendo com que os metais ficassem em solução. Observa-se que a concentração de HNO_3 não é tão relevante do ponto de vista da maior percentagem de dessorção alcançada para o Zn (II), porém é relevante para o Ni (II). Logo, ao elucidar uma aplicação deste agente de dessorção em um sistema binário seria conveniente utilizar o HNO_3 na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, que apresenta a melhor condição para ambos os metais.

O máximo da dessorção dos metais com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ocorreu com o Zn (II) em 2 h, sendo que com o Ni (II) ocorreu em 18 h. Lembrando que para ser adsorvido pelo DM-SG, o Zn (II) apresentou uma velocidade cem vezes maior do que o Ni (II), e ele dessorve dos adsorventes mais rapidamente também. Isso indica que há uma interação forte entre o Ni (II) e os adsorventes, mantendo-o adsorvido, sendo necessário maior tempo para ocorrer uma maior dessorção (18h), mesmo que este seja adsorvido nos adsorventes mais lentamente. Logo, o processo de adsorção química do Zn (II) é cineticamente favorável, sendo dessorvido (2h) tão rápido quanto é adsorvido (4h) no DM-SG, e o processo de adsorção do Ni (II) é um processo termodinâmico, pois ele demora para ser adsorvido (12,5h) entretanto é mais dificilmente dessorvido (18h ou mais) do DM-SG.

Comparado ao uso de HNO_3 na dessorção, o EDTA se mostrou ineficiente na remoção de Ni (II) dos adsorventes. No caso da dessorção com EDTA, que ocorreu em pH 10 para liberar os quatros sítios carboxilatos coordenantes, pode-se inferir que o k_f (constante de formação) do complexo coordenado formado na adsorção do Ni (II)

nos adsorventes (Ni-DM-SG e Ni-SG) é muita alta e provavelmente maior do que o k_f do complexo Ni-EDTA ($3,6 \times 10^{18}$)³⁰ formado após a dessorção.

Considerando que a solução de EDTA de maior percentagem de dessorção removeu mais o Zn (II) do que o Ni (II) do DM-SG, e pelo k_f do Zn-EDTA ($3,0 \times 10^{16}$)³⁰, infere-se que há uma interação mais forte do adsorvente com o Ni (II) do que com Zn (II), mesmo sendo o k_f do Ni-EDTA maior do que do Zn-EDTA.

Sendo assim, o reuso do adsorvente DM-SG com a aplicação de EDTA não é tão eficiente quanto com a utilização do HNO₃, principalmente na concentração 1,0 mol L⁻¹, que se mostrou eficiente para remoção de Zn (II), sendo este removido 76 % em 2h, porém apresentou uma dessorção mais lenta para o Ni (II) de 68 % em 18h.

Estes resultados de dessorção indicam que o adsorvente DM-SG poderia ser reutilizado nos sistemas de tratamento de efluentes, além de ser aplicável em sistemas de pré-concentração para amostras que contenham estes metais em nível traço, ou seja, em concentrações inferiores ao limite de dessorção dos mesmos, para que seja possível recuperar o metal e realizar as análises desejadas.

5.7. Estudo comparativo da capacidade de adsorção de Níquel (II) e Zinco (II) em diferentes adsorventes

Avaliando-se a capacidade adsorptiva dos metais Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG, através da análise comparativa deste parâmetro frente a outros adsorventes diferentes já estudados (Tabela 8), observa-se que o potencial de adsorção do DM-SG é eficiente, principalmente na adsorção de Zn (II). Porém, os valores da capacidade máxima de adsorção de biossorventes, como casca e espiga de milho e biomassa bacteriana são extremamente altos para a adsorção de Zn (II).

Tabela 8. Capacidades de adsorção de Ni (II) e Zn (II) em diferentes materiais adsorventes.

| Adsorvente | Capacidade de adsorção dos metais nos adsorventes (mg/g) | | Referência |
|--|--|---------|--|
| | Zn (II) | Ni (II) | |
| DM-SG | 98,0 | - | Presente estudo |
| Zeólita, clinoptilolita | - | 0,4 | Babel e Kurniawan (2003) ³¹ |
| Zeólita modificada com óxido de ferro, MMZ | - | 8 | Nah et al. (2006) ³² |
| Argila tratada com HCl | 63,2 | - | Vengris et al. (2001) ³³ |
| Argila modificada com poli(metoxietil)acrilamida | 20,6 | 80,9 | Sölenera et al. (2008) ³⁴ |
| Espiga de milho e casca | 495,9 | - | Igwe et al. (2005) ³⁵ |
| Casca de laranja | - | 158 | Ajmal et al. (2000) ³⁶ |
| Bacillus - biomassa bacteriana | 418 | - | Ahluwalia and Goyal (2006) ³⁷ |
| Quitosana reticulada com epicloridrina | 10 | - | Chen (2008) ³⁸ |
| Quitosana modificada, QTS-SX-Ret | 11 | - | Vitali (2008) ²² |

Comparando-se as quantidades adsorvidas obtidas pelo isoterma binário do DM-SG, 13,8 mg/g de Ni(II) e 111 Zn (II), observa-se que há uma maior capacidade de adsorção de Zn (II) quando este está em competição com o Ni (II), e isto faz com que a capacidade de adsorção de Zn(II) seja maior do que para outros adsorventes, como as quitosanas e argilas modificadas, embora os ensaios dos materiais comparativos tenham sido feitos individualmente. Como também o Ni (II), mesmo em um sistema competitivo, possui uma capacidade de adsorção mais eficiente deste metal do que as zeólitas em um sistema individual.

Observando o potencial de adsorção de Zn (II) e Ni (II) pelo DM-SG, seria interessante realizar estudos de adsorção com outros metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente a fim de avaliar os seus potenciais adsorptivos e explorar assim

a seletividade do DM-SG frente a adsorção de metais, e a influencia de cada metal em um sistema competitivo se aproximando assim de amostras reais de efluentes ou ambientais.

6. CONCLUSÃO

A imobilização do dióxido de manganês na sílica pode ser confirmada com as análises de Raman e EDS, as quais indicaram que o DM-SG possui características específicas atribuídas à presença do dióxido de manganês no adsorvente.

O efeito do pH na adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG avaliado na faixa de 4 a 10, revelou que a adsorção para uma máxima remoção de ambos íons metálicos ocorre em pH 9.

Os estudos cinéticos de adsorção realizados evidenciaram que a adsorção tanto de Ni (II) como de Zn (II) pelo DM-SG segue o modelo de pseudo segunda ordem. O tratamento dos dados cinéticos utilizando este modelo forneceu os parâmetros cinéticos, dos quais a constante de velocidade de adsorção (k_2) do Ni (II) de $5,97 \times 10^{-5} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e do Zn (II) de $5,72 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Este parâmetro cinético indica que a velocidade de adsorção do Zn (II) pelo DM-SG é cerca de cem vezes maior do que a de Ni (II).

Os resultados do isoterma de adsorção de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG foram tratados pelo modelo linear e isoterma de Langmuir, respectivamente, devido ao bom ajuste dos dados experimentais. Dentre os parâmetros de adsorção calculados pelo modelo de Langmuir determinou-se uma capacidade máxima de adsorção de Zn (II) de $98,0 \text{ mg g}^{-1}$.

Os dados obtidos pelos isotermas de adsorção binários de Ni (II) e Zn (II) pelo DM-SG foram tratados pelo modelo do isoterma de Langmuir. Dentre os parâmetros de adsorção calculados, determinou-se uma capacidade máxima de adsorção de Zn (II) de 111 mg g^{-1} e Ni (II) $13,8 \text{ mg g}^{-1}$, o que indica uma capacidade de adsorção oito vezes maior para o Zn (II) do que Ni (II) em uma competição de adsorção em meio aquoso.

O estudo de dessorção com a adição dos agentes de dessorção EDTA e HNO_3 nas concentrações 0,1; 0,5; e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ revelou uma maior dessorção de ambos os metais com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Foram alcançados valores de remoção de até 76% para Zn (II) e 68% para Ni (II) do DM-SG. Estes bons resultados de dessorção indicam

que o adsorvente DM-SG poderia ser reutilizado nos sistemas de filtração para remoção destes metais em efluentes contaminados, além de ser aplicável em sistemas de pré-concentração para amostras que contenham estes metais em nível traço.

7. REFERÊNCIAS

- [1] JAISHANKAR, M. et al. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip Toxicol.* 2014, v. 7(2), p 60 – 72.
- [2] FRAZIER J. M. Bioaccumulation of cadmium in marine organisms, *Environ. Health Perspectives*, 1979, v 28, p 75 – 79.
- [3] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430/2011.
- [4] World Health Organization. Nickel in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2005; p. 1.
- [5] CEMPEL, M. et al. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J. of Environ. Stud.* 2006; v. 15; p. 375 – 382.
- [6] World Health Organization. Zinc in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2003; p. 1.
- [7] GAKWISIRI, C. et al. A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, U.K., July 4-6; Vol I; 2012.
- [8] ZWAIN, H. M. et al. Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014; p. 1 – 13.
- [9] TARLEY, C. R. et al. Biosorption of heavy metals using rice milling by products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents; *Chemosphere*; 2004; v. 54; p. 987 – 995.
- [10] JUSTI, C. K. et al. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-foryl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption; *Polymer Science Direct.* 2004; v. 45; p. 6285 – 6290.
- [11] JUANG, R. S. et al. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research.* 2002; v. 36; p. 2999-3008.
- [12] KATSOYIANNIS, I. A. et al. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research.* 2004; v. 38, p. 1922 – 1932.
- [13] MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Florida, CRC Press, inc: 1996.
- [14] KATSOYIANNIS, I. A. et al. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research.* 2002; v. 36, p. 5141 – 5155.
- [15] SHI, Z. Q. et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils. *Environ. Sci. Technol.* 2005, v. 39 (12), p. 4562 – 4568.
- [16] ZHU, Z. et al. Removal of cadmium using MnO₂ loaded D301 resin. *Journal of Environmental Sciences.* 2007, v. 19, p. 652 – 656.
- [17] LIMA, G. F. et al. Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd(II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2013, v 109, p 98 – 105.
- [18] FITZPATRICK, E. A. Soils. Their Formation, Classification and Distribution. London, Longman: 1980.
- [19] SOUSA, R. et al. Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita:

- Efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. Quim. Nova, 2014, Vol. 37, No. 6, 950-955.
- [20] HUMPOLA, P. D. et al. Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. J. Chil. Chem. Soc. 2013. Vol. 58, nº 1.
- [21] WU, F. C. et al. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. Water Research. 2001, v 35, p 613 – 618.
- [22] VITALI, L. Microesferas de quitosana obtidas via spray drying contendo os agentes quelantes 3,3-BIS-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico como adsorventes para Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) em meio aquoso. 83p. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [23] FAVERE, V. T. Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas. 153p. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
- [24] DANG, T.D. et al. Bio-silica coated with amorphous manganese oxide as an efficient catalyst for rapid degradation of organic pollutant. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, v. 106, p 151 – 157.
- [25] GAO, T. et al. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. Analytica Chimica Acta, 2009, v 648, p 235 – 239.
- [26] HU, X. et al. Accelerating the decomposition of KMnO₄ by photolysis and autocatalysis: A green approach to synthesize layered birnessite-type MnO₂ assembled hierarchical nanostructure. RSC Advances, 2016.
- [27] TAMURA, H. et al. The Co²⁺ Adsorption Properties of Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, and MnO₂ Evaluated by Modeling with the Frumkin Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, v 195, p 192 – 202.
- [28] LANDERS, J. P. Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques. 3rd ed. CRC Press: New York, 2008.
- [29] RAO, G. S. Adsorption of Amine on Manganese Dioxide. M.S. Thesis, Department of Metallurgy, MIT, 1959.
- [30] MARTI, B. F. et al. Química analítica qualitativa. 16. ed. Madrid: Paraninfo, 1998.
- [31] BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater; 2003; v B97; p 219 – 243.
- [32] NAH, I. W. et al. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. Miner. Eng. 2006, v 19 (14), p 1452 – 1455.
- [33] VENGRIS, T. et al. Nickel, copper, and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent. Appl. Clay Sci. 2001, v 18, p 183 – 190.
- [34] SÖLENERA et al. Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. Desalination, 2008, v 223, p 308 – 322.
- [35] IGWE, J.C, et al. 2005. Competitive adsorption of Zn (II), Cd (II), and Pb (II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk. Afr. J. Biotechnol, 2005, v 4 (10), p 1113 – 1116.
- [36] AJMAL, M. et al. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange)

removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. J. Hazard. Mater. 2000, v 79, p 117 – 131.

- [37] AHLUWALIA, S. S e GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. Bioresour. Technol, 2006, v 99, p 6150 – 6155.
- [38] CHEN, A. H. et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. Journal of Hazardous Materials, 2008, v 154, p 184 – 191.